

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316727

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

D01F 6/62

D01F 6/92

D01F 6/92

(21)Application number : 08-136358

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : YOSHIMURA MITSUE
KURODA TOSHIMASA

(54) MELT SPINNING OF POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester fiber having excellent mechanical properties by suppressing melt viscosity drop during the melt spinning process and foreign matter adherence to the spinneret face so as to improve process stability.

SOLUTION: A polyester $\leq 30\text{eq}/106\text{g}$ in terminal OH group concentration polymerized using a Sb-based catalyst is incorporated with 0.1-1.0wt.% of a phosphorus (III) compound and then subjected to melt spinning to obtain the objective polyester fiber. In case the terminal OH group concentration of the polyester is $>30\text{eq}/106\text{g}$, a terminal OH group blocking agent is added to the polyester to bring the terminal OH group concentration of the polyester to $5 \leq 30\text{eq}/106\text{g}$ in its melt spinning.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316727

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	6/62	3 0 6	D 0 1 F	6/62
				3 0 6 D
				3 0 6 M
	6/92	3 0 1	6/92	3 0 1 P
		3 0 8		3 0 8 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-136358

(22)出願日 平成8年(1996)5月30日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 吉村 三枝

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72)発明者 黒田 俊正

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポリエステルの熔融紡糸方法

(57)【要約】

【課題】 熔融紡糸時の熔融粘度低下、紡糸口金面異物付着を抑制し、工程安定性を向上せしめ、良好な機械的特性を有するポリエステル繊維を得る。

【解決手段】 S b系触媒を用いて重合した末端OH基が30当量/10⁶ g以下のポリエステルに、0.1～1.0重量%の3価のリン化合物を添加して熔融紡糸する。ポリエステルの末端OH基濃度が30当量/10⁶ gを越える場合は、末端OH基封鎖剤を添加して、熔融紡糸時のポリエステルの末端OH基濃度を30当量/10⁶ g以下にする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 S b 系触媒を用いて重合した末端 OH 基濃度が 30 当量／10⁶ g 以下のポリエステルに、0.1～1.0 重量%の 3 価のリン化合物を添加して溶融紡糸することを特徴とするポリエステルの溶融紡糸方法。

【請求項 2】 ポリエステルが末端 OH 基封鎖剤を含むポリエステルである請求項 1 記載のポリエステルの溶融紡糸方法。

【請求項 3】 末端 OH 基封鎖剤として、イソシアネート基、活性アルコキシメチル基、カルボキシル基、そのアリアルエステル基、アジリジニル基、アルデヒド基、アシロイルラクタム基、アルコキシシラン基及びシアン酸エステル基からなる群より選ばれた少なくとも 1 つの基を有する化合物、酸無水物、金属アルコキシド及びカルボジイミドの 1 種又は 2 種以上を用いる請求項 2 記載のポリエステルの溶融紡糸方法。

【請求項 4】 ポリエステルが 2 種以上のポリエステルのブロック共重合体又は混合物である請求項 1、2 又は 3 記載のポリエステルの溶融紡糸方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステルの溶融紡糸方法に関するものであり、更に詳しくは、溶融紡糸時の溶融粘度低下、紡糸口金面異物付着を抑制し、工程安定性に優れ、良好な機械的特性を有するポリエステル繊維を得ることができるポリエステルの溶融紡糸方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルは、その優れた機械的特性、熱的特性のために、衣料及び産業資材分野で広く用いられている。

【0003】これらのポリエステルでは、重合触媒として、S b 系触媒を用いることが多いが、S b 系触媒は、溶融紡糸時に昇華して紡糸口金面へ付着し、オリゴマーの堆積を誘発して、溶融紡糸時の糸ゆれや断糸の原因となり、工程調子を悪化させる。そして、紡糸口金面でのオリゴマー等の異物の成長速度が速い場合は、紡糸口金面清掃や紡糸パック交換を頻繁に行う必要が生じ、生産効率を著しく低下させることになる。

【0004】また、S b 系触媒は、溶融紡糸時に解重合触媒として作用し、エステル交換を促進して、ポリマーの溶融粘度を下げ、オリゴマーの増加を引き起こし、得られるポリエステル繊維の機械的特性を悪化させてしまうという問題があった。

【0005】一方、ポリエステル繊維の機械的特性、化学的特性を改善することを目的として、構造単位あるいは分子量の異なる 2 種以上のポリエステルの共重合体又は混合物を用いて溶融紡糸することも行われている。

【0006】この場合には、S b 系触媒が溶融紡糸中にブロック共重合体内あるいはブレンドポリマー間でのエステル交換反応を促進して、ランダム化が進行し、当初の目的とする特性の改善が達成できないばかりか、溶融粘度の低下、オリゴマーの増加を引き起こし、得られる繊維の機械的特性が劣化すると共に、紡糸口金面への異物付着が増大して、工程調子が悪化することから、特に大きな問題となっている。

【0007】これに対して、特公昭 46-35500 号公報では、2 種以上のポリエステル成分からなるブロックコポリエステル又はポリエステル混合物を加熱するに際し、有機又は無機の含リン化合物を添加して、エステル交換反応を抑制又は停止させることを提案している。

【0008】しかし、この方法では、末端 OH 基濃度の高いブロックコポリエステル又はポリエステル混合物を使用しているので、紡糸口金面への異物の付着を十分に抑制することができず、工程調子は依然として不安定であり、オリゴマーの発生を抑制する効果も不十分である。

【0009】また、特開平 5-287067 号公報では、エステル交換反応を促進するのは末端カルボキシル基であるとして、該末端カルボキシル基を封鎖するモノエポキシ化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物を添加することが提案されているが、抑制効果は十分でなく、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物を用いた場合は、耐熱性が低いため、褐色に着色するという欠点もある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、溶融紡糸時の溶融粘度低下、昇華物、オリゴマーの発生を抑制し、紡糸口金面への異物付着を防止して、工程安定性に優れていると共に、機械的特性の良好なポリエステル繊維を得ることができるポリエステルの溶融紡糸方法を提供することを課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリエステルの末端 OH 基濃度を低くすると共に、3 価のリン化合物を用いる時、その相乗作用により、紡糸口金面への異物の付着が抑制され、工程安定性が顕著に改善されると共に、良好な機械的特性のポリエステル繊維が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明によれば、(1) S b 系触媒を用いて重合した末端 OH 基濃度が 30 当量／10⁶ g 以下のポリエステルに、0.1～1.0 重量%の 3 価のリン化合物を添加して溶融紡糸することを特徴とするポリエステルの溶融紡糸方法、(2) ポリエステルが末端 OH 基封鎖剤を含むポリエステルである上記 (1) 記載のポリエステルの溶融紡糸方法、(3) 末端 OH 基封

鎖剤として、イソシアネート基、活性アルコキシメチル基、カルボキシル基、そのアリアルエステル基、アジリジニル基、アルデヒド基、アシロイルラクタム基、アルコキシシラン基及びシアン酸エステル基からなる群より選ばれた少なくとも1つの基を有する化合物、酸無水物、金属アルコキシド及びカルボジイミドの1種又は2種以上を用いる上記(2)記載のポリエステルを溶融紡糸方法、及び(4)ポリエステルが2種以上のポリエステルのブロック共重合体又は混合物である上記(1)、(2)又は(3)記載のポリエステルの溶融紡糸方法が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で使用するポリエステルは、Sb系触媒を用いて製造されたエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位(85モル%以上)とするポリエステルであって、15モル%未満の共重合成分を含んでもよい。

【0014】共重合成分としては、イソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のジカルボン酸、トリメリット酸等のトリカルボン酸、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘキサジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールB等のジオールが挙げられ、これらの1つ又は2つ以上を組み合わせて用いてよい。

【0015】本発明においては、これらのポリエステルの溶融紡糸するに際し、3価のリン化合物を0.1~1.0重量%添加しておくことが必要である。

【0016】リン化合物としては、3価のリン化合物を使用することが必要であり、5価のリン化合物では、Sb系触媒と錯体を形成して、触媒活性を抑制するが、その錯体の熱安定性が乏しく、ポリエチレンテレフタレートのように280℃を越える温度で溶融した際には、解離して、抑制効果は非常に低くなる。また、1価のリン化合物は、還元能力は非常に高いものの、それ自身の安定性が極めて低いという欠点がある。

【0017】3価のリン化合物は、有機、無機のいずれでもよく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジデシルフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、トリドデシルトリチオホスファイト、亜リン酸二水素アンモニウム、亜リン酸二水素ナトリウムなどが用いられる。これらの3価のリン化合物は、単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0018】3価のリン化合物の添加量に関しては、Sb系触媒がポリエステルの酸成分に対して、15~50mmol%添加されているため、Sbは、ほぼ50~3

00ppm含まれているので、リンも等量から2倍程度を添加すればよい。従って、有機のリン化合物であれば、化合物中のリン含有量が3~10%程度であるので、等量で0.1~0.5重量%、2倍量で0.2~1.0重量%をポリエステルに添加すればよい。

【0019】0.1重量%未満の場合、触媒活性抑制効果が不十分であり、また1重量%を越える場合は、過剰分が水と反応し、加水分解によってリン酸に変化し、繊維の機械的特性や耐加水分解性を低下させる原因となるので不適当である。

【0020】また、ポリエステルの解重合やエステル交換反応を支配する要因として、末端OH基の存在があり、リン化合物と反応せずに残ったSb系触媒と配位して活性点となる可能性が高い。

【0021】本発明で使用するポリエステルは、末端OH基の濃度が30当量/10⁶g以下であることが必要であり、特に20当量/10⁶g以下であることが好ましい。ポリエステルの末端OH基濃度が30当量/10⁶gを越える場合は、末端OH基封鎖剤を添加し、溶融紡糸時のポリエステルの末端OH基濃度を30当量/10⁶g以下に下げて溶融紡糸しなければならない。

【0022】溶融紡糸時のポリエステルの末端OH基濃度が30当量/10⁶gを越えると、リン化合物を添加してSb系触媒の活性を抑制しても、解重合やエステル交換反応が起こり、昇華物、オリゴマーの発生量が抑制されず、紡糸口金面に異物が付着し、溶融粘度が低下して、工程調子が悪化すると共に、得られる繊維の機械的特性も低下し、本発明の効果を達成することができない。

【0023】ポリエステルの末端OH基濃度は、重合度、分解反応、副反応の有無などによって変わるものであって、もともと末端OH基濃度が30当量/10⁶g以下である場合は、そのまま溶融紡糸に供すればよいが、ポリエステルの末端OH基濃度が30当量/10⁶gを越える場合、例えば、低重合度ポリエステルでは、末端OH基封鎖剤を添加して、溶融紡糸時のポリエステルの末端OH基濃度を30当量/10⁶g以下にすることが必要である。

【0024】末端OH基封鎖剤としては、例えば、イソシアネート基、活性アルコキシメチル基、カルボキシル基、そのアリアルエステル基、アジリジニル基、アルデヒド基、アシロイルラクタム基、アルコキシシラン基及びシアン酸エステル基からなる群より選ばれた少なくとも1つの基を有する化合物、酸無水物、金属アルコキシド及びカルボジイミドなどの公知のものの1種又は2種以上が用いられる。また、上記官能基を片末端にもつ比較的高分子量の化合物であってもよい。

【0025】末端OH基封鎖剤の添加量については、特に限定はないが、末端OH基濃度に対して等量から2倍

量加えればよく、おおよそ 0.1 重量%～5 重量%の範囲である。例えば、分子量 100 の末端封鎖剤の場合、0.1 重量%未満では、末端 OH 基濃度を理論値でも 5～10 当量/10⁶ g 程度しか下げることができず、効果は十分でない。

【0026】また、5 重量%よりも多く加えた場合は、過剰分が発生し、経済的でないばかりでなく、活性基であるため、ポリエステル中の水と反応し、酸やアミンとなって、繊維の機械的特性を低下させる。

【0027】本発明における 3 価のリン化合物及び OH 末端基封鎖剤をポリエステルに添加する方法としては、重合終了時に反応釜に添加してもよいし、ポリマー乾燥後に混練機を用いて、熔融紡糸前に予め混練してもよい。また、熔融紡糸の際に、乾燥チップに添加、含浸させることもできる。

【0028】また、構造単位や分子量などの異なる 2 種以上のポリエステルのブロック共重合体、例えば、芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルのブロック化反応せしめたポリエステルブロック共重合体を熔融紡糸する際に、3 価のリン化合物と、必要であれば末端 OH 基封鎖剤を用いることにより、エステル交換反応に起因するランダム化を抑制し、所望の機械的特性、ポリマー改質効果を得ることができる。

【0029】更に、いわゆるポリエステルブレンドとして、分子量や構造単位の異なるポリエステルの 2 種以上混合した場合にも、本発明によれば、良好な工程安定性と機械的特性を有するポリエステルブレンド繊維を生産することができる。

【0030】例えば、分子量の異なるポリエステルの従来の技術を用いて混合すれば、エステル交換反応が熔融紡糸中に進行して、平均化された分子量となってしまう、高分子量および低分子量のポリエステルによる特異な繊維構造や低温溶融性などの優れた混合効果が失われてしまう。しかしながら、本発明の技術を適用すれば、エステル交換反応を抑制し、分子量の平均化を防ぐことができ、熔融紡糸中の粘度低下も起こらず、高弾性、低収縮性などの機械的特性を実現することが可能となる。

【0031】構造単位の異なるポリエステルとして混合するポリエステル成分としては、具体的には、染色性や機械特性の改善を狙うものであって、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンテレフタレートなどのホモポリマーや、50 モル%以上のエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位として、前述の共重合成分を含む共重合ポリエステルなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0032】また、これらのポリエステルには、艶消剤、着色剤、安定剤、制電剤、難燃剤、その他の改質剤が含まれていてもよい。

【0033】このように、本発明は、リン化合物のう

ち、特に 3 価のリン化合物を選択すると共に、末端 OH 基濃度を低くすることを組み合わせることにより、優れた工程安定性で良好な機械的特性を有するポリエステル繊維を得ることに成功したものであるが、これは次のような機構に基づくものと考えられる。

【0034】即ち、熔融ポリマー内に単分子分散している S b 系触媒は、熔融紡糸時に昇華し、紡糸口金表面に堆積する。従って、昇華を抑制するには、ポリマー内での S b 系触媒の分散粒径を大きくする必要がある。

【0035】勿論、重合触媒として働く場合には、比表面積が触媒活性に比例するため、ポリマー中の分散性は極めてよい状態にしておくことが必要であるが、3 価のリン化合物を重合終了後に添加する事によって、3 価および 5 価の S b 触媒は還元され、その触媒活性を失うとともに、ポリマー中に凝集する。このことにより、昇華性が抑制されるとともに、解重合及び異種ポリマー間のエステル交換は起こりにくくなる。

【0036】しかし、エステル交換反応は触媒によってのみ開始されるのではなく、末端 OH 基の関与を必要とする。従って、末端 OH 基濃度を予め低くしておくか、あるいは末端 OH 基封鎖剤を用いて低くすることが必要となる。

【0037】このように、S b 系触媒の活性を抑制し、しかも末端 OH 基の濃度を低くすることにより、極めて効果的に解重合及びエステル交換反応を抑制し、S b 系触媒の昇華を防ぐことが可能となる。

【0038】その結果、紡糸口金表面への異物の付着が抑制され、熔融粘度の低下も起こらず、工程安定性が向上し、強伸度等の機械的特性の良好なポリエステル繊維が得られる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を、実施例及び比較例により更に詳細に説明する。なお、実施例及び比較例において、末端 OH 基濃度、融点、昇華物量、オリゴマー量、工程調子は次のようにして測定、評価した。

【0040】(1) 末端 OH 基濃度

35℃の o-クロロフェノール溶液で求めた固有粘度から算出した分子量から全末端基濃度を求め、この値から末端カルボキシル基濃度測定値を差し引いて、末端 OH 基濃度とした。

【0041】(2) 融点

熔融紡糸により得られた未延伸糸について、DSC により測定した。

【0042】(3) 昇華物量

熔融紡糸により得られた未延伸糸 5 g を乾燥し、フラスコに入れ、時計皿で蓋をして、マントルヒーターで加熱しながら 1 時間放置した。その間に、熔融ポリマーから発生する昇華物を時計皿に捕集して、その重量を測定し、紡糸口金面異物付着の目安とした。

【0043】(4) オリゴマー量

溶融紡糸により得られた未延伸糸に含まれるオリゴマーを、ソックスレー抽出器を用い、クロロホルムで6時間抽出してオリゴマー量(重量%)を求めた。

【0044】(5) 工程調子

溶融紡糸を72時間連続して実施し、紡糸口金面への異物付着状況、紡糸断糸の発生状況を観察して、下記の基準で評価した。

○：紡糸口金面への異物付着はほとんどなく、断糸も発生しなかった。

△：紡糸口金面への異物付着は少なく、断糸も少なかった。

×：紡糸口金面への異物付着が多く、断糸が頻発した。

【0045】[実施例1～6、比較例1～7] 触媒として、酸成分に対し35mmol%の Sb_2O_3 を使用

し、溶融重合した後、固相重合して得た固有粘度0.91、末端OH基濃度18当量/ 10^6g のポリエチレンテレフタレート(A)、固相重合時間を短縮して得た固有粘度0.91、末端OH基濃度28当量/ 10^6g のポリエチレンテレフタレート(B)及び固有粘度0.89、末端OH基濃度32当量/ 10^6g のポリエチレンテレフタレート(C)に、表1に示すリン化合物を表1に示す量だけ添加して溶融し、直径0.3mm(L/D=2)の細孔を24固有する紡糸口金から1500m/分の紡糸速度で引き取り、通常の片面横吹き紡糸筒で冷却して未延伸糸を得た。なお、紡糸口金温度は285℃に設定した。

【0046】

【表1】

	ポリエス テル種類	末端[OH] (当量/ 10^6g)	リン化合物	
			種類	添加量(重量%)
比較例1	A	18	—	—
実施例1	A	18	a	0.2
実施例2	A	18	a	0.5
実施例3	A	18	a	0.9
比較例2	A	18	a	1.2
比較例3	A	18	b	0.5
比較例4	C	32	a	0.5
比較例5	B	28	c	0.08
実施例4	B	28	c	0.15
実施例5	B	28	c	0.5
実施例6	B	28	c	0.9
比較例6	B	28	c	1.3
比較例7	C	32	c	0.5

a：トリフェニルホスファイト(3価リン化合物)

b：トリフェニルホスファイト(5価リン化合物)

c：トリドデシルトリチオホスファイト(3価リン化合物)

【0047】この未延伸糸を常法により延伸、熱処理し、50デニール/24フィラメントの延伸糸を得た。

【0048】結果は表2に示す通りであり、末端OH基濃度が30当量/ 10^6g 以下で、0.1～1.0重量%の3価のリン化合物を添加した場合(実施例1～6)は、得られた延伸糸の機械的特性(強伸度)は良好で、昇華物量、オリゴマー量も少なく紡糸工程調子が良好であった。

【0049】これに対して、3価のリン化合物を添加し

なかったり(比較例1)、添加量が0.1重量%未満の場合(比較例5)、3価のリン化合物の添加量が1.0重量%を越える場合(比較例2、6)、5価のリン化合物を添加した場合(比較例3)、更には末端OH基濃度が30重量%を越える場合(比較例4、7)は、延伸糸の機械的特性が劣り、昇華物量、オリゴマー量も多く、工程調子が不良であった。

【0050】

【表2】

	強度 (g/den)	伸度 (%)	昇華物量 (%)	オリゴマー量 (重量%)	工程調子
比較例 1	6.5	15	0.182	2.38	×
実施例 1	7.1	16	0.078	0.83	○
実施例 2	7.4	18	0.031	0.53	○
実施例 3	7.2	17	0.065	0.75	○
比較例 2	6.9	16	0.115	1.34	△
比較例 3	6.8	15	0.142	1.56	×
比較例 4	7.0	15	0.112	2.24	×
比較例 5	6.9	14	0.110	2.15	×
実施例 4	7.0	15	0.089	0.95	○
実施例 5	7.3	19	0.036	0.64	○
実施例 6	7.0	16	0.073	0.80	○
比較例 6	6.5	15	0.131	1.92	△
比較例 7	6.9	16	0.123	2.29	×

【0051】 [実施例 7～10、比較例 8～12] 触媒として、酸成分に対し 29mmol% の Sb_2O_3 を使用して重合することにより、イソフタル酸成分を 5mol% を共重合したポリエチレンテレフタレートを得た。

【0052】 この共重合ポリエチレンテレフタレートは、固有粘度 0.64、末端 OH 基濃度 60 当量/10

6 g であった。

【0053】 この共重合ポリエチレンテレフタレートに、表 3 に示す末端 OH 基封鎖剤及びリン化合物を添加し、実施例 1 と同様にして、紡糸、延伸した。

【0054】

【表 3】

	末端 OH 基封鎖剤		リン化合物		末端 [OH] (当量/10 ⁶ g)
	種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)	
実施例 7	イ	1.0	a	0.8	19
実施例 8	イ	0.5	a	0.8	28
比較例 8	イ	0.3	a	0.8	32
比較例 9	—	—	a	0.8	60
比較例 10	ロ	3.0	a	0.08	19
実施例 9	ロ	3.0	a	0.13	19
実施例 10	ロ	3.0	a	0.9	19
比較例 11	ロ	3.0	a	1.2	19
比較例 12	ロ	3.0	b	0.5	19

イ: N, N'-ビス(2, 6-ジエチルフェニル) カルボジイミド

ロ: o-ベンゾイル安息香酸メチル

a: トリフェニルホスファイト (3 価リン化合物)

b: トリフェニルホスファイト (5 価リン化合物)

【0055】 なお、末端 OH 基濃度は、熔融紡糸して得た未延伸糸について測定し、その値を熔融紡糸時の末端 OH 基濃度とした。

【0056】 結果は表 4 に示す通りであり、末端 OH 基封鎖剤を添加して、熔融紡糸時の末端 OH 基濃度を 30 当量/10⁶ g 以下とし、0.1～1.0 重量% の 3 価のリン化合物を添加した場合 (実施例 7～10) は、良好な結果が得られたが、熔融紡糸時の末端 OH 基濃度

が 30 当量/10⁶ g を越える場合 (比較例 8、9)、3 価のリン化合物の添加量が 0.1 重量% 未満の場合 (比較例 10)、3 価のリン化合物の添加量が 1.0 重量% を越える場合 (比較例 11) 及び 5 価のリン化合物を添加した場合 (比較例 12) は、本発明の目的とする効果が得られなかった。

【0057】

【表 4】

	強度 (g/den)	伸度 (%)	昇華物量 (%)	オリゴマー量 (重量%)	工程調子
実施例 7	4.4	29	0.017	0.68	○
実施例 8	4.2	31	0.019	0.72	○
比較例 8	4.0	30	0.103	1.67	×
比較例 9	3.9	30	0.139	2.78	×
比較例 10	3.8	29	0.122	2.08	×
実施例 9	4.2	30	0.028	0.35	○
実施例 10	4.2	29	0.023	0.33	○
比較例 11	3.8	28	0.082	1.25	△
比較例 12	3.9	28	0.147	2.41	×

【0058】 [実施例 11~15、比較例 13~17]
触媒として、酸成分に対し 32mmol% の Sb_2O_3
を使用することにより得た、固有粘度 0.75、末端
OH 基濃度 54 当量/10⁶ g のポリエチレンテレフ
タレートと、触媒として酸成分に対し 40mmol% の
 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を用いて得た、固有粘度 0.8

0、末端 OH 基濃度 42 当量/10⁶ g のポリエチレン
テレフタレートとを表 5 に示す比率で混合し、表 5 に示
す末端 OH 基封鎖剤及びリン化合物を添加して、実施例
1 と同様に紡糸、延伸した。

【0059】

【表 5】

	PBT/PET 混合比	末端 OH 基封鎖剤		リン化合物		末端 [OH] (当量/10 ⁶ g)
		種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)	
実施例 11	35/65	ハ	1.5	d	0.5	18
実施例 12	35/65	ハ	0.8	d	0.5	28
比較例 13	35/65	ハ	0.4	d	0.5	32
比較例 14	35/65	—	—	d	0.5	50
比較例 15	35/65	ハ	1.5	e	0.05	18
実施例 13	35/65	ハ	1.5	e	0.12	18
実施例 14	35/65	ハ	1.5	e	0.9	18
比較例 16	35/65	ハ	1.5	e	1.2	18
比較例 17	35/65	ハ	1.5	b	0.5	18
実施例 15	50/50	ハ	1.5	e	0.5	18

PBT：ポリブチレンテレフタレート

PET：ポリエチレンテレフタレート

ハ：N-ベンゾイル-2-カプロラクタム

b：トリフェニルホスフェイト (5 価リン化合物)

d：亜リン酸二水素ナトリウム (3 化リン化合物)

e：ウルトラノックス (登録商標) 826、ビス (2, 4-ジ-tert-ブチル) ペンタエリ
スリトールジホスファイト (3 化リン化合物)

【0060】なお、末端 OH 基封鎖剤及びリン化合物
は、熔融紡糸直前に、乾燥した混合ポリエステルに添
加、含浸せしめた。また、末端 OH 基濃度は、熔融紡糸
して得た未延伸糸について測定し、その値を熔融紡糸時
の末端 OH 基濃度とした。

【0061】結果は表 6 に示す通りであり、末端 OH 基
封鎖剤を添加して、熔融紡糸時の末端 OH 基濃度を 30
当量/10⁶ 以下とし、0.1~1.0 重量% の 3 価
のリン化合物を添加した場合 (実施例 11~15) は、

未延伸糸の融点ほぼポリエチレンテレフタレートの融
点を示し (このことは、ポリエチレンテレフタレートと
ポリブチレンテレフタレートとの間のエステル交換反応
が抑制されていることを示すものである)、昇華物量、
オリゴマー量も少なく、工程調子も安定していた。

【0062】これに対して、熔融紡糸時の末端 OH 基濃
度が 30 当量/10⁶ g を越える場合 (比較例 13、
14)、3 価のリン化合物の添加量が 0.1 重量% 未満
の場合 (比較例 15)、3 価のリン化合物の添加量が

1. 0重量%を越える場合（比較例16）及び5価のリン化合物を添加した場合（比較例17）は、未延伸系の融点が低下し、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとの間でエステル交換反応が進行しており、延伸系の機械的特性が劣り、昇華物量、オリゴマー量も多く、溶融熱安定性が低いため、紡糸中に断糸が発生し易く工程調子が不良であった。

【0063】また、ポリブチレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートの染色性と弾性回復性を改善するために混合したものがあるが、上記各比較例では、

染色性も若干低下していた。

【0064】なお、実施例15は、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとの混合比率を50/50にしたものであるが、未延伸系の融点が若干低下し、Ti触媒によるエステル交換反応が若干進行していることを示している。従って、Sb系触媒以外の触媒を用いて重合したポリエステルを混合する場合は、その混合比率を40重量%以下とするのが好ましい。

【0065】

【表6】

	未延伸系 融点℃	強度 (g/de)	伸度 (%)	昇華物量 (%)	オリゴマー量 (重量%)	工程調子
実施例11	253	4.2	30	0.033	0.44	○
実施例12	253	4.0	31	0.047	0.52	○
比較例13	248	3.7	28	0.114	1.33	×
比較例14	242	3.3	28	0.151	2.72	×
比較例15	245	3.8	29	0.118	2.14	×
実施例13	253	4.4	29	0.027	0.53	○
実施例14	252	4.2	30	0.033	0.61	○
比較例16	251	3.6	27	0.082	1.45	△
比較例17	243	3.6	27	0.149	2.57	×
実施例15	248	3.7	30	0.064	1.38	○～△

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、溶融紡糸時の溶融粘度低下、昇華物、オリゴマーの発生を抑制し、紡糸口金面への異物付着を防止することができ、紡糸断糸が起こらず、安定した工程調子のもとで、良好な機械的特性を有

するポリエステル繊維を得ることができる。

【0067】特に、2種以上のポリエステルのブロック共重合体又は混合物を溶融紡糸する場合には、ポリエステル間のエステル交換反応を抑制することができ、共重合効果、混合効果を維持することが可能となる。